

石墨插层化合物能带计算的一种方法

叶 令 张 开 明

(复旦大学现代物理研究所)

1982年1月20日收到

提 要

本文提出一个比较简单的、自洽的方法来处理复杂的石墨插层化合物。借助于计算机重整化群的思想,只考虑插入物的某些分子轨道和石墨的相互作用,从而使整个计算获得简化。将插入物看成一个“赝原子”,然后用自洽的EHT方法来计算其能带结构。以 FeCl_3 和 AsF_5 插入石墨为例作了计算,得到了相应的费米面,并预计有存在电荷密度波的可能性。所得结果与实验符合较好。

一、引 言

近年来对石墨插层化合物的研究在实验和理论上都引起了人们的兴趣。实验测得这种化合物的电学、光学和化学等性能都表现出明显的各向异性性质,而且插入浓度的变化明显地影响着各种性能的变化,尤其是电导有很宽的变化范围。许多石墨插层化合物(简记为GIC)具有超导性,并存在电荷密度波。这些与电子结构密切有关的现象,在理论上也引起人们的关切。

能带理论在研究固体的电子运动中获得了比较成功的效果。但对于一些结构比较复杂的材料,其能带结构的计算却相当困难。这不仅是因为结构复杂原胞大要增加计算工作量,而且还有自洽收敛的问题。对于有明显电荷转移的化合物固体来说,自洽计算对电子能带结构有显著的影响,能否自洽收敛就成为一个重要的问题,越是复杂的结构往往越是困难。

除此之外,某些插入分子的受主型石墨插层化合物(有时也记为GAC)的几何结构还不太清楚,其能带计算还很不完善,多数停留在一些分层的简化模型。有人^[1]将插入物对碳层的效应,用碳层中一个有效场来表示,并假定这个场在层内是均匀的,忽略电荷转移等细节情况,然后采用紧束缚方法来计算能带,由实验数据来确定相互作用矩阵元的参数。G. Campagnoli和E. Tosatti^[2]用自洽方法计算了 AsF_5 插入的GAC,用一个单轨道来模拟插入分子的受主轨道,把转移的电荷数作为一个可调参数,由光学数据来经验地确定。计算中还忽略了插入分子和碳原子的交迭矩阵元,得到了较简单的能带结构。

本文提出一个新的设想来处理各种复杂的GIC,由于插入物本来是一些具有一定构型的分子,从重整化的角度来看,只是分子的某些轨道与石墨发生相互作用,因而在GIC

的能带计算中只要考虑这一部分分子轨道。于是可使整个计算获得简化。在第2节中将简单介绍计算机重整化群的思想^[3,4],以及用 EHT 方法^[5]考虑 FeCl_3 和 AsF_3 分子能级的结果。然后将插入物看成是一个“赝原子”,用 Slater 型的轨道来拟合分子轨道。在第3节中介绍用这种方法对 FeCl_3 和 AsF_3 拟合的结果。第4节中讨论将这些插入分子视为“赝原子”后,用以前处理 LiC_6 和 KC_8 的方法^[5]来研究 GAC 的能带结构。即采用集团模型,结合 EHT 方法自洽地给出插入物和石墨层之间的电荷转移,以及自洽修正的电离势,再用 EHT 能带计算方法算出能带。本文对 FeCl_3 和 AsF_3 插入石墨的电子态作了计算,画出了相应的费米面,具有明显的准二维特性。

二、插入分子的能级计算

对于缺陷和表面等对称性降低的体系,集团方法曾取得一定的成功。人们希望取大一些的集团,却又受到计算量等各方面的限制。有人应用计算机重整化群的方法(简称 CRG)来考虑固体中的缺陷^[3]和 Si(111)表面态^[4]的问题。CRG 实质上是将一个大的体系分为几个子体系来考虑,如果感兴趣的只是某个能段 E_A 附近,则在单独考虑一个子体系时,可以略去离开 E_A 较远的能级,考虑二个子体系之间的相互作用时,只需使用经过筛选的几个能级。耦合出新的能级,再略去离 E_A 较远的能级,再与第三个子体系耦合。……直至最后得到整个体系在 E_A 附近的结果。例如对 Si(111) 费米面附近的情况感兴趣,可将其分为几层,求得每个分层体系的能级后便可略去导带高处和价带低处的一些能级,再进行耦合。

首先考虑插入分子的能级。用自洽的推广的 Hückel 方法 (EHT) 可以求出分子中原子间的电荷转移,分子的能级和相应的波函数。为了研究插入石墨后形成的 GAC 化合物,我们最感兴趣的只是在石墨费米能级附近的能段,对插入分子说来,在和石墨的耦合中,这个能段中的分子能级应该是最活跃的状态。

关于 FeCl_3 考虑 Fe 的 $3d$, $4s$, $4p$ 轨道和 Cl 的 $3s$, $3p$ 价轨道。分子波函数使用这 21 个 Slater 型的原子轨道作为基来展开。用自洽的 EHT 方法^[5,6],可以得到 FeCl_3 分子的能级图(见图 1),电子填充到半满的 5 度简并能级 -13.16eV ,它比石墨的费米能级低。所以可以预计, FeCl_3 插入后具有受主性质。耦合时起主要作用的能级应该就是这个能级,它是以 Fe 的 d 电子为主的耦合能级。最低空态是 -4.35eV ,比石墨的费米能级高得多,所以影响很小。电荷转移情况如下: Cl 原子的价电子数增加到 7.88,接近满层; Fe 的价电子数降低为 5.36。这种情况和分子的最高占有轨道主要是 Fe 的 d 性质相符。

关于 AsF_3 取 As 的 $4s$ 和 $4p$ 价轨道, F 的 $2s$ 和 $2p$ 价轨道。分子波函数由这 24 个 Slater 原子轨道为基展开。用自洽的 EHT 得到的分子能级图见图 2。电子填满到 2 度简并的能级 -16.10eV ,这是个占满态能级,因此和石墨起耦合作用主要能态应该是最低空态 -13.66eV 。电荷转移情况是, As 原子的价电子数减少到 2.61,而 F 原子的价电子数增加近半个。最低空态具有 As 的 s 性质和 F 的 p 性质,是一个耦合的态,最高满态则主要是 F 的贡献。

下面将考虑这些主要的分子轨道和石墨的耦合。

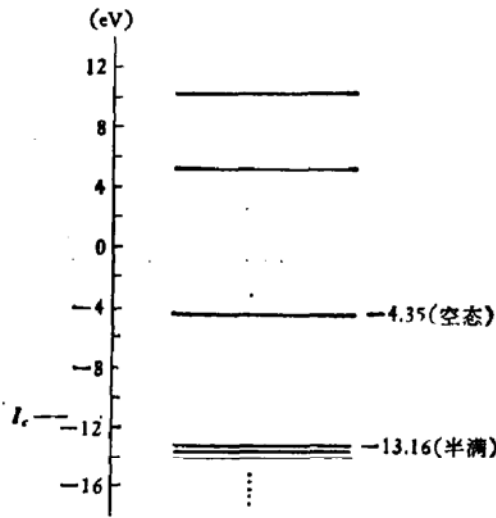


图1 FeCl₃ 分子能级图
I_i 为碳原子价电子的电离势

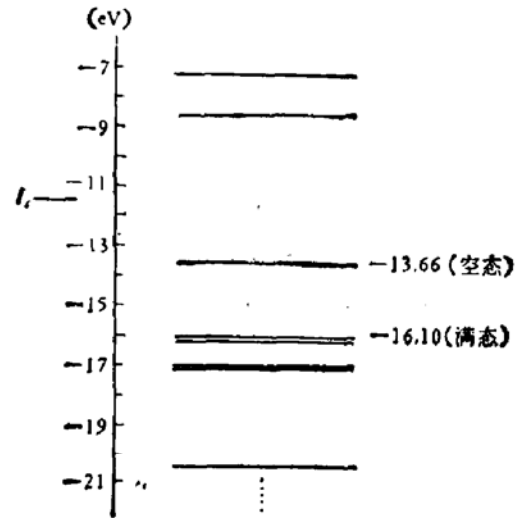


图2 AsF₃ 分子能级图
I_i 为碳原子价电子的电离势

三、赝原子

上面得到的分子轨道是二十多个原子轨道的线性组合, 用它直接插入石墨来计算能带还是比较繁的. 为此我们引进一个近似, 用一个 Slater 型的轨道来模拟一个分子轨道. 也就是用下面的 Slater 型函数

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1)$$

来拟合分子轨道. 适当选定 n , 将 ζ 看成一待定参数, 用最小二乘法来确定之. 设 $G(\mathbf{r})$ 是上节中求得的某一个分子轨道. 要用 $\phi(\mathbf{r})$ 来拟合 $G(\mathbf{r})$, 选取空间 M 个点, 要求平方和

$$F(\zeta) = \sum_{i=1}^M [\phi(\mathbf{r}_i) - G(\mathbf{r}_i)]^2 \quad (2)$$

为最小. 实际计算表明, 当空间点数多于 5000 点以上时 ζ 的变化已很小, 我们取 9920 点. 点子的分布考虑到分子插入后所能扩散的范围, 介于二层石墨之间.

求 (2) 式的极小, 可令 $\frac{d}{d\zeta} F(\zeta) = 0$, 从而得到 ζ 所满足的方程式

$$\sum_{i=1}^M r_i^{n-1} e^{-\zeta r_i} (2n+1 - 2r_i \zeta) \left[\frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r_i^{n-1} e^{-\zeta r_i} - G_i \right] = 0, \quad (3)$$

其中 $G_i = G(\mathbf{r}_i)$. 对每个分子轨道都可以定出一个适当的 ζ 的数值. l 个能级就可以定出 l 个 Slater 型的轨道作为赝原子的价轨道参与与石墨层的耦合作用, 这 l 个轨道之间的交迭人为地取为零.

对 FeCl₃, 我们取了 2 个简并的半满轨道, 赝原子的 n 取为 Fe 的壳层 4, 得到 $\zeta_1 = 1.5449$, $\zeta_2 = 1.5764$. 对 AsF₃ 也取了两个轨道, 一个最低空轨道和一个最高满轨道, 赝原子的 n 取为 3, 得到 $\zeta_1 = 3.85$, $\zeta_2 = 1.46$.

四、能带结构

采用文献 [5] 中考虑 LiC_8 的方法. 对于现在讨论的两个受主型的石墨插层化合物, 本文采用 IC_8 的构型. (虽然有人认为 FeCl_3 插入的比例是 $\text{IC}_{6.6}$). 首先选取一个 IC_{30} 的集团模型(见图 3). 用自洽的 EHT 方法求出 I 和 C 之间的电荷转移数和修正的电离势, 作为能带计算的参量.

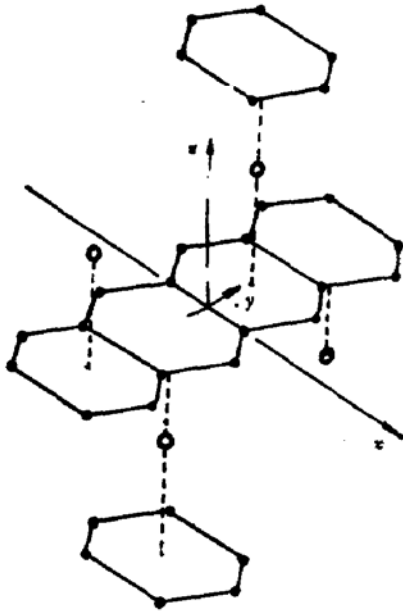


图 3 I_4C_{30} 的集团模型

I 表示模拟插入分子的质原子, C 指碳原子

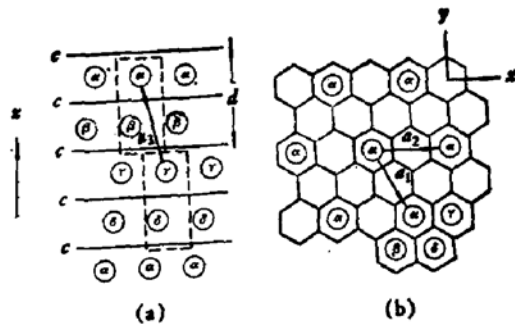


图 4 IC_8 原胞的选取

(a) 侧视图 (b) 上视图 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 为插入原子^[7]

原胞的选取按照 KC_8 的结构^[7], 但石墨的层间距有所不同. 石墨的层间距随插入物的不同而有所改变. 当 FeCl_3 插入石墨后, 相邻二层石墨的间距为 9.32 \AA . 复旦大学宗祥福等^[8]将 FeCl_3 插入石墨, 得到稳定的一级掺杂结构, 测得相邻二层的层间距为 9.3486 \AA , 与本文所用数据符合甚好. 当 AsF_5 插入后, 相邻二层石墨的间距为 8.094 \AA . 原胞的选取见图 4, 基矢为

$$\begin{aligned} a_1 &= \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} a, 0 \right) \\ a_2 &= (a, 0, 0) \\ a_3 &= \left(-\frac{a}{2}, 0, d \right) \end{aligned}$$

其中 $a = 4.91 \text{ \AA}$. 每个原胞中共含有 18 个原子, 16 个碳原子和 2 个插入的质原子, 包括插入层共 4 层. 晶体的波函数可以 Bloch 波的形式表出:

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{v}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\mathbf{v}}} \phi_{2p_x}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{v}}) & \text{对 C 原子} \\ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{v}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\mathbf{v}}} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{v}}) & \text{对质原子} \end{cases}$$

久期方程为

$$|\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - E \langle \phi_i | \phi_j \rangle| = 0.$$

能量矩阵元

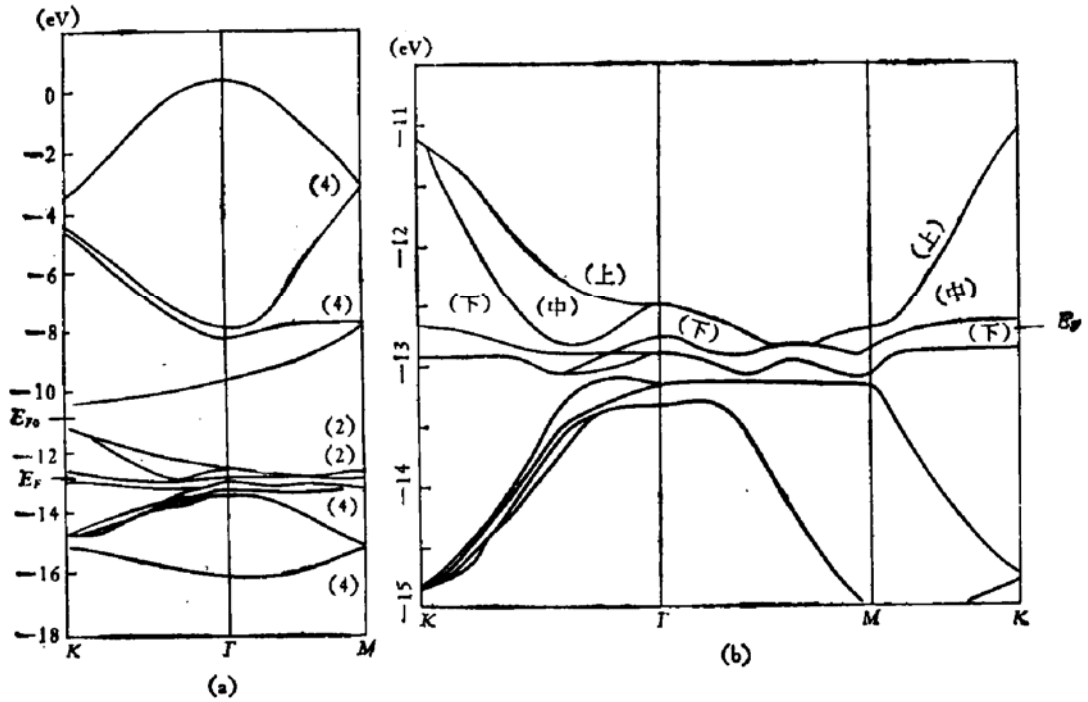


图 5 $(\text{FeCl}_2)_\text{C}_8$ 的能带图

(a) 0—-18eV 范围, (b) 费米面附近, 图中 E_{F0} 和 E_F 分别为石墨被插入前后的费米能级位置

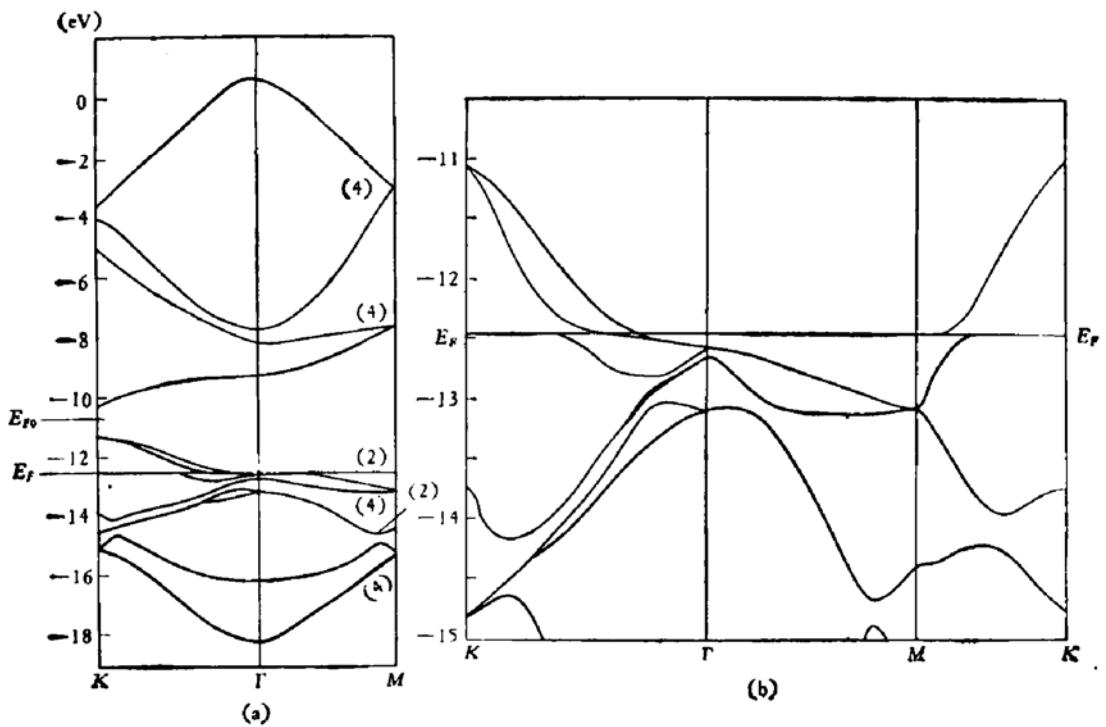


图 6 $(\text{AsF}_6)_\text{C}_8$ 能带图

(a) 0—-18eV 范围 (b) 费米面附近. 图中 E_{F0} 和 E_F 分别为石墨被插入前后的费米能级位置

$$\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{\nu} e^{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} H_{ij}^{\nu R}$$

中的 $H_{ij}^{\nu R}$ 可按 EHT 的方法取为

$$H_{ij}^{\nu R} = \begin{cases} I_i', & \text{当 } i = j \text{ 时.} \\ \frac{K}{2} (I_i + I_j) S_{ij}^{\nu R}, & \text{当 } i \neq j \text{ 时.} \end{cases}$$

其中 I_i' 和 I_j' 是由电荷自洽集团计算后修改的电离势, $S_{ij}^{\nu R}$ 是位置相差 \mathbf{R}_{ν} 的交迭积分, 也

由集团计算得出, K 为可调参数, 取为 $K_c = 1.75$, $K_{FeCl_3} = 1.2$, $K_{AsF_5} = 2.0$. 计算得到的能带结构见图 5 和图 6.

从图中看出, 当 $FeCl_3$ 插入后费米能级下降约 $2.0eV$, 而 AsF_5 插入后费米能级下降约 $1.77eV$, 都具有受主性质. 费米能级下降的数值和实验相符^[9].

图 7 是 Painter 和 Ellis 用钢带模型得到的能带^[10]. 可以看到, 本文计算的能带结构的总体形状和图 7 一致, 但有更加细部的结构. 因此可以作出费米面的图形. 如当 $FeCl_3$ 插入后有 3 条能带和费米能

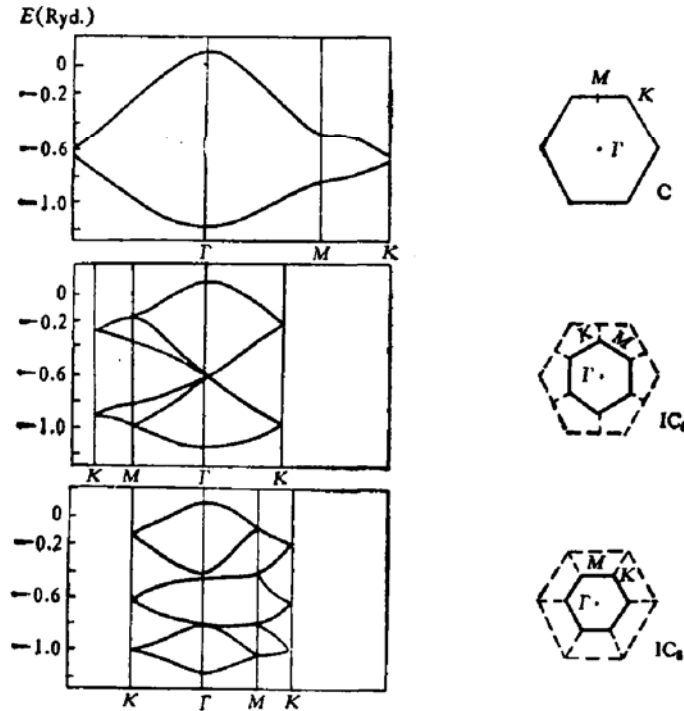


图 7 由钢带模型得到的能带图^[10], 分别对应着 C, IC₄, 和 IC₆ 结构
如图 8 所示. 这三个面都具有准二维特性, 即费米面呈近柱面的形状. 于是我们可以预期有电荷密度波的存在.

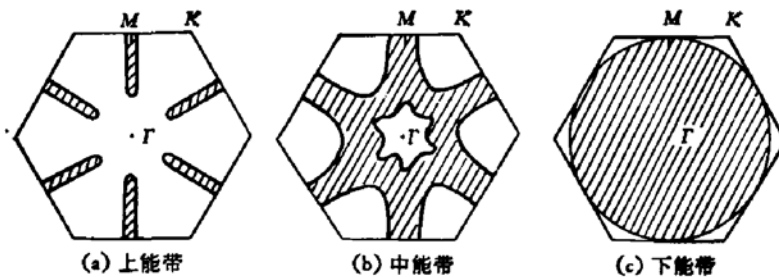


图 8 计算得的 $(FeCl_3)C_6$ 的费米面草图, 划线部分为电子态, 空白部分为空穴态

五、讨 论

综上所述, 本文主要是提供了一个近似方法, 来处理那些结构比较复杂而耦合的强弱又不是很对称的情况. 在这种情况下精确的理论计算往往很困难, 自洽就更困难了. 受

主型的石墨插层化合物的层间距一般都比较大,层间的耦合比较弱. 针对这种情况,本文考虑了若干近似,首先将插入物作为一个分子,单独计算其能级. 由于分子插入石墨后,其几何构型可能发生变化,相应地,其分子轨道的对称性也会改变,在实验未作出确切的描述之前,为简单起见,我们用 A_1 表示(群的全同表示)来拟合. 计算中采用了石墨的 π 能带,它与插入分子的 A_1 表示是有相互作用的,从计算所得的结果来看,也是合理的. 当然,这种用 A_1 表示的赝原子的近似并不是本方法中的一个必须步骤,只是一个简化模型,即不考虑分子的具体结构,而把分子近似看作是一团分布在 s 轨道上的电子云. 对于准二维的情况,当石墨的层间距比插入分子尺寸大很多的时候,这个模型还是可用的,利用这个模型能给出较好的定性结果. 其次是 CRG 近似,可以看到虽然我们只筛选进少数几个分子能级,但最后的结果还比较好. 这是因为这少数几个能级包括了插入分子对每个原子价轨道的主要贡献. 从而分子中每个原子对插层化合物费米能级附近的行为的主要贡献已经考虑进去了. 这是重整化群技巧的主要优点.

本文得到的关于费米面附近的行为,如受主性质、电荷转移情况、费米能级移动、费米面的柱面特性等和已有的实验结果或他人的理论研究都符合较好.

作者对谢希德教授在工作过程中的指导表示深切的感谢.

参 考 文 献

- [1] N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev.*, **B21**, 3665 (1980).
- [2] G. Campagnoli and E. Tosatti, *Phys. Abstract*, 1981, Vol. 84, 47463. (现有 ICTP 单行本).
- [3] C. Weigel, S. T. Chui and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **B18**, 2377 (1978).
- [4] M. K. Mallick and S. T. Chui, *Phys. Rev.*, **B21**, 3471 (1980).
- [5] 张开明、叶令, *半导体学报*, **2**, 249 (1981).
- [6] 张开明、叶令, *物理学报*, **29**, 1596 (1980).
- [7] Takeski Inoshita, Kenji Nakao and Nivoshi Kamimura, *J. Phys. Soc. Jap.*, **43**, 1237 (1977).
- [8] 宗祥福等, 未发表.
- [9] J. Blinowski, Nguyen Hy Hau, C. Rigaux, J. P. Vieren, R. Le Toullec, G. Furdin, A. Herold and J. Melin, *J. de Physique*, **41**, 47 (1980).
- [10] G. S. Painter and D. E. Ellis, *Phys. Rev.*, **B1**, 4747 (1970).

A Method in the Study of Band Structure for GAC

Ye Ling and Zhang Kaiming

(Modern Physics Institute, Fudan University)

Abstract

A simpler but self-consistent scheme is proposed for studying the electronic structure of graphite acceptor compounds (GAC). The basic concept of the computer renormalization group (CRG) is applied in simplifying the interactions between graphite and the intercalates, and a "pseudo-atom" is used to simulate the intercalant molecule. This model enables us to study different IC₂ type GAC in the same program, the extended Hückel energy band calculation method is developed and the resulting band structures and Fermi surface properties of GAC (FeCl₃, AsF₃) thus obtained are discussed and compared with the present data.